

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

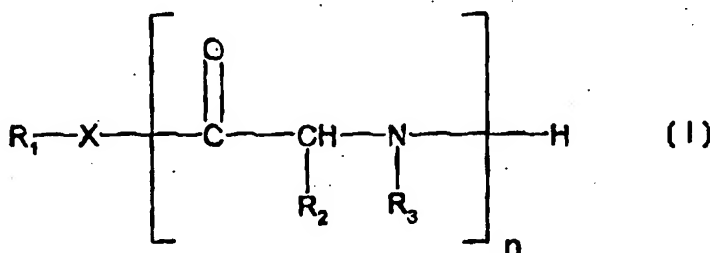
| | | |
|--|---|---|
| (51) Classification internationale des brevets ⁶ : A61K 7/06 | A1 | (11) Numéro de publication internationale: WO 99/49837 (43) Date de publication internationale: 7 octobre 1999 (07.10.99) |
| <p>(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR99/00256</p> <p>(22) Date de dépôt international: 5 février 1999 (05.02.99)</p> <p>(30) Données relatives à la priorité: 98/03965 31 mars 1998 (31.03.98) FR</p> <p>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).</p> <p>(72) Inventeurs; et (75) Inventeurs/Déposants (US seulement): PHILIPPE, Michel [FR/FR]; 34, rue Pierre et Marie Curie, F-91320 Wissous (FR). BLAISE, Christian [-FR]; 10, avenue Sainte Marie, F-94160 Saint Mandé (FR).</p> <p>(74) Mandataire: DODIN, Catherine; L'Oréal DPI, 6, rue Bertrand Sincholle, F-92585 Clichy Cedex (FR).</p> | <p>(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasién (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).</p> <p>Publiée Avec rapport de recherche internationale.</p> | |

(54) Title: POLY-AMINOACID DERIVATIVES AND THEIR USE IN COMPOSITIONS FOR TREATING KERATINOUS FIBRES

(54) Titre: DERIVES DE POLYAMINO-ACIDES ET LEUR UTILISATION DANS DES COMPOSITIONS DE TRAITEMENT DES FIBRES KERATINIQUES

(57) Abstract

The invention concerns the use in a cosmetic composition of at least a poly-aminoacid of general formula (I) in which X is -O-, -S- or -NR₃; R₁ represents in particular a hydrogen atom or a C₁-C₄₀ alkyl radical; R₂ represents in particular a hydrogen atom or an optionally substituted alkyl radical; R₃ represents a hydrogen atom or an alkyl radical; R₄ represents a hydrogen atom or a radical such as NH₂, OH, SH, -CHOHCH₃, -CONH₂; n is a number greater than 1 such that the poly-aminoacid derivative molecular weight ranges between 200 and 200000. The invention also concerns the use of said derivatives for keratinous fibre strengthening and care.



(57) Abrégé

L'invention concerne l'utilisation dans une composition cosmétique, d'au moins un dérivé de polyamino-acide de formule générale (I), dans laquelle: X est -O-, -S- ou -NR₃, R₁ représente notamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₄₀, R₂ représente notamment un atome d'hydrogène ou un radical alkyle éventuellement substitué R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle R₄ représente notamment un atome d'hydrogène ou un radical tel que NH₂, OH, SH, -CHOHCH₃, -CONH₂ n est un nombre moyen supérieur à 1 tel que le poids moléculaire du dérivé de polyamino-acide soit compris entre 200 et 200.000. L'invention concerne aussi l'utilisation de ces dérivés dans le renforcement et les soins des fibres kératiniques.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

| | | | | | | | |
|----|---------------------------|----|---|----|--|----|-----------------------|
| AL | Albanie | ES | Espagne | LS | Lesotho | SI | Slovénie |
| AM | Arménie | FI | Finlande | LT | Lituanie | SK | Slovaquie |
| AT | Autriche | FR | France | LU | Luxembourg | SN | Sénégal |
| AU | Australie | GA | Gabon | LV | Lettonie | SZ | Swaziland |
| AZ | Azerbaïdjan | GB | Royaume-Uni | MC | Monaco | TD | Tchad |
| BA | Bosnie-Herzégovine | GE | Géorgie | MD | République de Moldova | TG | Togo |
| BB | Barbade | GH | Ghana | MG | Madagascar | TJ | Tadjikistan |
| BE | Belgique | GN | Guinée | MK | Ex-République yougoslave de Macédoine | TM | Turkménistan |
| BF | Burkina Faso | GR | Grèce | ML | Mali | TR | Turquie |
| BG | Bulgarie | HU | Hongrie | MN | Mongolie | TT | Trinité-et-Tobago |
| BJ | Bénin | IE | Irlande | MR | Mauritanie | UA | Ukraine |
| BR | B Brésil | IL | Israël | MW | Malawi | UG | Ouganda |
| BY | Bélarus | IS | Islande | MX | Mexique | US | Etats-Unis d'Amérique |
| CA | Canada | IT | Italie | NE | Niger | UZ | Ouzbékistan |
| CF | République centrafricaine | JP | Japon | NL | Pays-Bas | VN | Viet Nam |
| CG | Congo | KE | Kenya | NO | Norvège | YU | Yougoslavie |
| CH | Suisse | KG | Kirghizistan | NZ | Nouvelle-Zélande | ZW | Zimbabwe |
| CI | Côte d'Ivoire | KP | République populaire démocratique de Corée | PL | Pologne | | |
| CN | Chine | KR | République de Corée | PT | Portugal | | |
| CU | Cuba | KZ | Kazakhstan | RO | Roumanie | | |
| CZ | République tchèque | LC | Sainte-Lucie | RU | Fédération de Russie | | |
| DE | Allemagne | LI | Liechtenstein | SD | Soudan | | |
| DK | Danemark | LK | Sri Lanka | SE | Suède | | |
| EE | Estonie | LR | Libéria | SG | Singapour | | |

Dérivés de polyamino-acides et leur utilisation dans des compositions de traitement des fibres kératiniques

5

La présente invention a pour objet l'utilisation de dérivés de polyamino-acides dans une composition cosmétique pour le renforcement et le soin des fibres kératiniques en particulier des cheveux.

10 La présente invention a également pour objet un procédé de traitement "direct" ou "in situ" pour le renforcement et le soin des fibres kératiniques.

Par procédé "direct", on entend le traitement des fibres par application sur les fibres d'une composition cosmétique contenant, dans un véhicule cosmétiquement approprié, au moins un dérivé de polyamino-acide préalablement synthétisé.

15 Par procédé "in situ", on entend le traitement des fibres à l'aide de précurseurs donnant naissance, au sein de celles-ci, à un dérivé de polyamino-acide.

Différentes classes de polyamino-acides ont été décrites, et leur utilisation est bien connue et largement pratiquée notamment pour leurs propriétés d'hydratation.

20 A ce sujet, il a été décrit dans la demande japonaise JP-07/041,467 une classe de polyamino-acides de poids moléculaire élevé constitué essentiellement de cystéine, ainsi que le procédé de préparation de ces polyamino-acides.

Une classe de polyamino-acides caractérisée par la présence de fonctions thiols et/ou disulfures a également été décrite dans la demande japonaise JP-06/248,072. Ces
25 polyamino-acides réagissent avec les liaisons thiols de la kératine formant ainsi des ponts disulfures, ce qui permet de rehausser les qualités de brillance et de coloration de la chevelure.

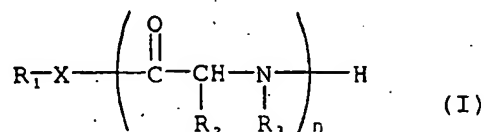
Une autre classe de polyamino-acides a été décrite dans la demande japonaise JP-04/198,114, ceux-ci étant constitués essentiellement d'acides aminés à chaînes neutres et acides et sont utilisés de manière générale en tant qu'agent hydratant.
30

Enfin, dans la demande française FR-2533209 sont décrits des lipopeptides amphipatiques constitués d'une chaîne peptidique hydrophile et d'une chaîne hydrophobe de 8 à 24 atomes de carbone, ainsi que leur utilisation comme agents émulsifiants de milieux non miscibles ou pour l'obtention de cristaux liquides.

Après de nombreuses études effectuées sur diverses classes de polyamino-acides, on a constaté de façon surprenante et inattendue qu'une classe particulière de dérivés de polyamino-acides présentait d'importantes propriétés de renforcement des fibres kératiniques, résultant de la formation d'un dépôt substantiel de matériau polypeptidique à la surface des fibres kératiniques.

L'utilisation de ces dérivés de polyamino-acides dans des compositions cosmétiques capillaires permet par ailleurs d'améliorer la tenue et le volume des cheveux.

- 10 La présente invention a donc pour objet l'utilisation, dans une composition cosmétique pour le renforcement des fibres kératiniques, d'au moins un dérivé de polyamino-acide de formule générale (I) suivante :



- 15 dans laquelle :

X est -O-, -S- ou -NR₃

R₁ représente :

- (i) un atome d'hydrogène, et de préférence
 (ii) un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou
 20 insaturé, en C₁-C₄₀, éventuellement substitué par au moins un hydroxy

ou un radical $\begin{array}{c} \diagup r' \\ -N \\ \diagdown r'' \end{array}$, et/ou éventuellement interrompu par au moins

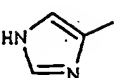
un hétéroatome choisi parmi N, O ou Si, r' et r'', identiques ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆,

(iii) $\begin{array}{c} -\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ (\text{CH}_2)_s-R_4 \end{array}$, s étant 0 à 4

25 (iv) $\begin{array}{c} -(\text{CH}_2)_m-\text{CH}-\text{COOH} \\ | \\ \text{NH}_2 \end{array}$, m étant 3 à 5,

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₅p-OH, -CH₂OH, -CHOH-CH₃ ou -(CH₂)_t-NH₂, t étant 3 à 5,

R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆,

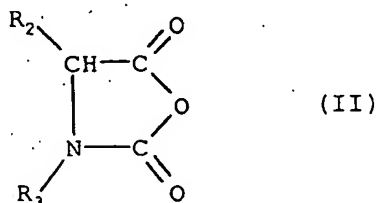
R_1 représente un atome d'hydrogène, $-NH_2$, $-OH$, $-SH$, $-CHOHCH_3$,
 $-CONH_2$, $-NH-C(=NH)NH_2$, , $-C_6H_5$ ou $-C_6H_5p-OH$, et

n est un nombre moyen supérieur à 1 tel que le poids moléculaire du dérivé de polyamino-acide soit compris entre 200 et 200.000, l'unité répétitive étant soit identique pour un même dérivé, soit différente, R_2 et/ou R_3 prenant alors au moins l'une des autres significations données pour ces radicaux, ou d'un sel dudit dérivé de polyamino-acide.

Selon un mode de réalisation préférée le radical R_1 est différent d'un atome d'hydrogène.

Les polyamino-acides de formule (I) sont pour certains connus et d'autres nouveaux.

Leur procédé d'obtention consiste en une réaction de polycondensation entre au moins un N-carboxyanhydride de formule :



15

dans laquelle :

R_2 et R_3 ont les mêmes significations que celles données ci-dessus pour la formule (I) et un composé nucléophile de formule (III) :



dans laquelle R_1 et X ont les mêmes significations que celles données ci-dessus pour la formule (I).

Les N-carboxyanhydrides de formule (II) sont préparés par les méthodes usuelles en faisant réagir un D et/ou L α -amino-acide avec du phosgène dans un solvant inerte tel que le dioxane ou le tétrahydrofurane (THF).

La réaction de polycondensation est généralement réalisée à une température comprise entre environ 0 et 120°C dans un solvant inerte choisi parmi le benzène, le toluène, le chlorobenzène, le dichloroéthane, le diméthylacétamide (DMAC), le diméthylformamide (DMF), la méthyl éthyl cétone (MEC), les éthers aliphatiques tels que l'éther éthylique, l'éther isopropylique, le tert-butyl méthyl éther,

et les éthers cycliques tels que le tétrahydrofurane et le dioxane. Toutefois, le solvant de réaction peut être éventuellement de l'eau.

Dès le début de la réaction, on peut constater la formation d'un dégagement plus ou moins important de CO₂.

5 Après refroidissement éventuel du milieu réactionnel, on évapore le solvant puis on sèche sous vide le dérivé de polyamino-acide obtenu.

 Suivant la pureté obtenue, une étape de purification telle qu'une précipitation ou une cristallisation du brut obtenu peut être
10 effectuée.

 Dans le procédé de préparation du dérivé de polyamino-acide tel que décrit ci-dessus, le composé nucléophile joue le rôle d'initiateur de la réaction de polycondensation.

 Selon un mode de réalisation préféré, la quantité en mole du
15 composé nucléophile de formule (III) est de 1/2-1/3000, de préférence 1/5-1/2000 par mole du N-carboxyanhydride de formule (II).

 Parmi les N-carboxyanhydrides de formule (II), on peut notamment citer :

- la N-carboxyanhydride glycine,
- 20 - la N-carboxyanhydride sarcosine,
- la N-carboxyanhydride thréonine,
- la N-carboxyanhydride sérine,
- la N-carboxyanhydride valine,
- la N-carboxyanhydride norvaline,
- 25 - la N-carboxyanhydride isoleucine,
- la N-carboxyanhydride leucine,
- la N-carboxyanhydride norleucine,
- la N-carboxyanhydride lysine,
- la N-carboxyanhydride phénylalanine,
- 30 - la N-carboxyanhydride tyrosine, et

les N-carboxyanhydrides ci-dessus éventuellement sous forme protégée.

 Parmi les composés nucléophiles de formule (III), on peut notamment citer les amines telles que le 2-amino octadécane-1,3 diol, la 2-octyl dodécylamine, l'hexylamine, l'oléylamine, la glucamine, la
35 lysine, l'arginine, l'histidine, et la glutamine, les alcools sous forme d'alcoolate tel que le méthanolate de sodium, et les thiols tels que la cystéine.

Les compositions selon l'invention peuvent se présenter sous diverses formes et contiennent le dérivé polyamino-acide en une proportion généralement comprise entre 0,001 et 30 %, et de
5 préférence entre 0,01 et 15 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon un premier mode de réalisation des compositions selon l'invention, celles-ci se présentent sous forme d'un shampoing ou d'une composition de soins avant ou après shampoing pour le
10 renforcement des fibres kératiniques.

Le véhicule cosmétiquement approprié de ces compositions est soit un milieu aqueux soit un milieu hydroalcoolique contenant un alcool tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

Les compositions sous forme d'un shampoing contiennent en outre
15 au moins un agent tensioactif anionique, non-ionique, zwitterionique, amphotère ou cationique.

La proportion en agent tensioactif est généralement comprise entre 0,01 et 50 % en poids, mais de préférence entre 0,05 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 Lorsque l'on utilise un agent tensioactif du type non-ionique, celui-ci est généralement utilisé en une proportion comprise entre 0,1 et 40 % en poids, et de préférence entre 1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents tensioactifs du type cationique, en raison de leur
25 plus faible pouvoir détergent, sont plus particulièrement utilisés dans les compositions de soins avant ou après shampoing.

Les tensioactifs susceptibles d'être utilisés dans les compositions selon ce mode de réalisation sont bien connus de l'état de la technique et ont notamment été décrits dans le brevet FR-
30 2,728,163.

Ces compositions de soins avant ou après shampoing peuvent en outre contenir un agent conditionneur.

Comme agents conditionneurs pouvant être utilisés dans les compositions selon l'invention, on peut citer notamment les huiles
35 naturelles hydrogénées ou non, les huiles synthétiques hydrocarbonées, cycliques ou aliphatiques, linéaires ou ramifiées,

saturées ou insaturées, telles que par exemples les poly α -oléfinés, en particulier les polydécènes et polyisobutènes, les huiles de silicone volatiles ou non, organo-modifiées ou non, solubles ou non, les huiles fluorées ou perfluorées, les esters gras, les esters d'alcools polyhydriques et les glycérides.

On peut également utiliser, comme agents conditionneurs, des cires synthétiques ou naturelles, des gommes et résines de silicone, des protéines ou des hydrolysats de protéines quaternisés ou non ou un mélange de ces divers agents.

Les compositions selon ce premier mode de réalisation peuvent également contenir au moins un additif cosmétiquement ou dermatologiquement acceptable choisi parmi un agent épaississant, un polymère de type cationique, anionique, non-ionique ou amphotère, un filtre solaire, un céramide, un α -hydroxyacide, un agent conservateur, un agent anti-microbien, un agent anti-pelliculaire, un agent nacrant, un agent colorant, un parfum, un électrolyte ou un agent de mise en suspension.

Les additifs sont généralement présents dans les compositions selon l'invention en une proportion comprise entre 0,01 et 20 % en poids, et de préférence entre 0,02 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Le pH des compositions selon l'invention est généralement inférieur à 7 et de préférence compris entre 3 et 4,5.

Selon un second mode de réalisation des compositions selon l'invention, celles-ci se présentent sous forme d'une composition pour la formation d'une mousse de type anhydre ou aqueux.

Lorsque la composition de mousse est de type anhydre, celle-ci comprend une phase grasse en tant que véhicule cosmétiquement acceptable, un agent moussant et un agent propulseur.

La phase grasse peut être constituée d'une huile cosmétique ou de l'association d'une huile et d'au moins une cire.

Parmi les huiles et les cires susceptibles d'être utilisées, on peut notamment citer celles d'origine végétale, animale, minérale ou synthétique. Ces huiles et cires sont bien connus de l'état de la technique et sont notamment décrits dans le brevet FR-2,668,927.

L'huile cosmétique ou le mélange d'huile et de cire est généralement présent en une proportion comprise entre 20 et 99 % en poids, mais de préférence entre 25 et 85 % en poids par rapport au poids total de la phase grasse.

5 Lorsque la composition de mousse est de type aqueux, celle-ci comprend une solution aqueuse ou un mélange hydroalcoolique en tant que véhicule cosmétiquement approprié, un agent moussant et un agent propulseur.

10 Le mélange hydroalcoolique peut contenir par exemple un alcool en C₁-C₄, tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

Lorsque l'on utilise une solution hydroalcoolique, la proportion en alcool n'excède pas environ 50 %, et est de préférence inférieure à 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

15 Parmi les agents moussants ou tensioactifs susceptibles d'être utilisés, on peut citer entre autres les tensioactifs anioniques, non-ioniques, zwitterioniques, amphotères ou cationiques. On peut également citer les polymères cationiques ou anioniques tels que ceux décrits dans la demande de brevet FR-8207996, ou encore l'association de polymères cationiques et amphotères telle que décrite dans la
20 demande de brevet FR-9602125.

La proportion en agent moussant peut être comprise entre 0,05 et 20 % en poids, de préférence entre 0,2 et 10 % en poids, et plus particulièrement comprise entre 0,25 et 5 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Les compositions de mousse de type aqueux peuvent également contenir un agent plastifiant en une proportion comprise entre 0,01 et 16 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Les agents plastifiants susceptibles d'être utilisés sont bien connus et sont notamment décrits dans le brevet FR-2,719,995.

30 Parmi les ingrédients susceptibles d'être ajoutés dans les compositions de mousse, on peut citer les colorants ayant pour fonction de colorer la composition elle-même ou les cheveux, les agents conservateurs, les agents séquestrants, les agents régulateurs du pH, les parfums, les vitamines, les extraits végétaux et animaux,
35 les silicones, les filtres solaires, et d'autres agents traitants des fibres kératiniques.

Parmi les agents propulseurs utilisés de préférence dans ces compositions de mousse, on peut citer par exemple l'air comprimé, le dioxyde de carbone, le protoxyde d'azote, l'azote, l'oxyde nitreux, le diméthyléther, les hydrocarbures aliphatiques liquéfiables tels que le propane, les butanes dont l'isobutane, le pentane, l'isopentane, le néopentane, et leurs mélanges, les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés ou leurs mélanges.

Parmi les hydrocarbures chlorés et/ou fluorés, on peut citer le monochlorodifluorométhane, le dichlorodifluorométhane, le monochlorodifluoroéthane le 1,1-difluoroéthane, et le dichlorotétrafluoroéthane, ainsi que leurs mélanges et en particulier le mélange de monochlorodifluorométhane-monochlorodifluoroéthane (40/60) ainsi que le mélange de dichlorodifluorométhane-dichlorotétrafluoroéthane (60/40).

La proportion en agent propulseur utilisée n'est pas critique, mais elle détermine la densité de la mousse produite. Plus la proportion en agent propulseur est élevée, plus la densité de la mousse est faible. Généralement, les densités de mousse sont situées dans le domaine d'environ 0,02 à environ 0,20 g/cm³ et de préférence d'environ 0,05 à environ 0,15 g/cm³.

La proportion en agent propulseur est généralement comprise entre 1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition aérosol, et de préférence entre 5 et 15 %.

La pression interne dans le récipient aérosol est généralement comprise entre environ 1 et 4 bars (10⁵ à 4.10⁵ Pa.).

Tout type de récipient et système de valve pour mousse aérosol est approprié pour la mise en œuvre de l'invention selon cette forme de réalisation.

Selon un troisième mode de réalisation des compositions selon l'invention, celles-ci se présentent sous forme d'une dispersion ou d'une émulsion du type huile-dans-l'eau ou eau-dans-l'huile, et plus particulièrement sous forme d'une microémulsion ou gel.

La phase aqueuse est généralement présentée en une proportion comprise entre 60 et 90 % pour les émulsions huile-dans-l'eau, et entre 30 et 60 % pour les émulsions eau-dans-l'huile, en poids par rapport au poids total de la composition.

La phase grasse est généralement présente en une proportion comprise entre 5 et 25 % pour les émulsions de type huile-dans-l'eau, et comprise entre 30 et 50 % pour les émulsions de type eau-dans-l'huile, en poids par rapport au poids total de la composition.

5 La phase grasse est constituée d'au moins une huile cosmétique ou d'un mélange d'au moins une huile et d'au moins une cire, celles-ci étant d'origine minérale, végétale, animale, ou synthétique, telles que décrites dans le brevet FR-2,668,927.

10 Parmi les agents émulsionnants susceptibles d'être utilisés dans les compositions sous forme d'émulsion huile-dans-l'eau, on peut citer entre autres le laurylsulfate, le stéarate de triéthanolamine, ou les alcools gras tels que l'alcool stéarylique ou l'alcool cétylique.

15 Parmi les agents émulsionnants susceptibles d'être utilisés dans les compositions sous forme d'émulsion eau-dans-l'huile, on peut citer entre autres les esters de glycérol, les alcools éthoxylés, la lanoline, l'alcool de lanoline, le cholestérol et les divers oléates de sorbitan.

20 Les agents émulsionnants sont généralement présents en une proportion comprise entre 1 et 10 % en poids par rapport au poids total de la composition.

Selon ce mode de réalisation, les compositions sont de préférence des microémulsions transparentes ou des gels, et contiennent un excès d'agent émulsionnant et au moins une huile 25 minérale de faible viscosité.

Les huiles minérales susceptibles d'être utilisées dans les compositions de gels présentent des chaînes carbonées de faible longueur et sont présentes en une proportion comprise entre 15 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

30 Parmi les émulsionnants des compositions sous forme de gels, on peut notamment citer l'éther polyoxyéthylé et l'alcool oléylique ou son ester phosphonique, l'alcool laurylique polyéthoxylé, l'alcool oléylique polyéthoxylé, l'alcool cétylique oxyéthylé, et divers polyoxyéthylène glycols d'acides gras.

35 Les compositions sous forme de gels peuvent également contenir un agent de couplage tel que le 2-éthylhexane 1,3-diol, un alcool

polyhydrique tel que le sorbitol, un polyéthylène glycol, la lanoline ou l'alcool de lanoline ainsi que des conservateurs.

Selon un quatrième mode de réalisation des compositions selon l'invention, celles-ci se présentent sous forme d'une lotion.

5 Le véhicule de ces lotions est soit une solution aqueuse soit une solution hydroalcoolique contenant en partie sensiblement égale de l'eau déionisée et un alcool tel que l'éthanol ou l'isopropanol.

Les lotions peuvent en outre contenir au moins une substance choisie parmi un ester d'isopropyle, un polyalkylène glycol ou son
10 oléate.

Selon un dernier mode de réalisation des compositions selon l'invention, celles-ci se présentent sous forme d'une laque et plus particulièrement d'une laque capillaire aérosol.

Le véhicule cosmétiquement acceptable généralement utilisé dans
15 les laques est constitué d'un alcool tel que l'éthanol ou l'isopropanol ou d'un mélange hydroalcoolique.

Les laques selon ce mode particulier de réalisation contiennent en outre au moins une résine filmogène, au moins un agent plastifiant, ainsi qu'un agent propulseur.

20 Les résines filmogènes utilisées dans les laques sont bien connues de l'état de la technique et on peut notamment citer celles décrites dans le brevet FR-2,684,874, et elles sont de préférence présentes en une proportion de 3 à 6 % en poids par rapport au poids total de la composition.

25 Parmi les agents plastifiants préférés, on peut notamment citer les éthers de glycol, l'alcool benzylique, le citrate de triéthyle, le 1,3-butylèneglycol et le carbonate de propylène, présents en une proportion comprise entre X et Y% en poids par rapport au poids total de la composition.

30 L'agent propulseur des laques peut être choisi parmi au moins un des agents énumérés ci-dessus pour la réalisation des compositions sous forme d'une mousse.

Les laques selon ce mode de réalisation peuvent également contenir d'autres ingrédients conventionnels tels que des inhibiteurs
35 de corrosion, des agents adoucissants, des parfums, des silicones, des filtres solaires, des colorants, des conservateurs, des agents anti-mousse, ainsi que des vitamines.

Après introduction de la composition ou "jus" dans un récipient approprié, celui-ci est muni d'un système de valve et de diffusion approprié.

Parmi les valves pouvant être utilisées, on peut notamment citer
5 celles décrites dans le brevet FR-2,382,637.

La présente invention a également pour objet un procédé de traitement et de soins réparateurs des fibres kératiniques, désigné ci-dessus par procédé de traitement "direct", celui-ci consistant à appliquer sur les fibres kératiniques une composition telle que
10 définie précédemment contenant au moins un dérivé de polyamino-acide et à laisser agir la composition, puis à rincer éventuellement les fibres kératiniques.

Selon un mode de réalisation particulièrement préféré du procédé de traitement et de soins réparateurs des fibres kératiniques, désigné ci-dessus par procédé de traitement "in situ", le dérivé de polyamino-acide de formule (I) est formé "in situ", c'est-à-dire directement sur les fibres kératiniques que l'on soumet au traitement, à l'aide de précurseurs donnant naissance au dérivé de polyamino-acide.

20 Ces précurseurs sont d'une part un N-carboxyanhydride de formule (II) et, d'autre part, un composé nucléophile de formule (III) qui, pour la réalisation du traitement, se présentent sous forme d'un conditionnement en deux parties.

La première partie contient, sous forme solide, ou diluée dans
25 un véhicule cosmétiquement acceptable, au moins un N-carboxyanhydride de formule (II), et la deuxième partie contient un composé nucléophile de formule (III), sous forme solide, ou diluée dans un véhicule cosmétiquement acceptable.

Le véhicule cosmétiquement acceptable du N-carboxy-anhydride de
30 formule (II) est un solvant organique, de l'eau ou un mélange de ceux-ci. Le véhicule cosmétiquement acceptable du composé nucléophile de formule (III) est de préférence de l'eau.

Le procédé de traitement "in situ" consiste dans un premier temps à appliquer sur les cheveux, éventuellement préalablement
35 humidifiés, la première partie du conditionnement, après dilution éventuelle à l'aide d'un milieu liquide, puis dans un deuxième temps,

à appliquer la deuxième partie du conditionnement également après dilution éventuelle, notamment à base d'eau.

Selon ce procédé, on peut, si on le souhaite, réaliser préalablement le mélange des deux parties et appliquer la solution
5 obtenue directement sur les cheveux.

On procède ensuite à la friction des cheveux, ce qui provoque, en milieu aqueux, la polycondensation des précurseurs en un dérivé de polyamino-acide. La polycondensation est généralement complète après un temps d'environ 2 à 30 minutes.

10 Après ce laps de temps, les cheveux sont rincés et éventuellement soumis à un shampooing.

On va maintenant donner à titre d'illustration des exemples de préparation des dérivés de polyamino-acides ainsi que des exemples de compositions cosmétiques et de procédé de traitement des cheveux.

15

EXEMPLES

Exemple 1

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle

$$R_1 = C_{15}H_{31}CH(OH)-CH-\underset{\text{CH}_2OH}{\text{---}}, \quad X = -NH-, \quad R_2 = H, \quad R_3 = -CH_3 \text{ et } n = 14,2.$$

Dans un réacteur de 1 litre, équipé d'un réfrigérant, d'un
20 thermomètre, d'une arrivée d'azote, d'une ampoule d'addition et d'un agitateur, on met en suspension 46 g (0,4 mole) de N-carboxyanhydride sarcosine dans 250 cm³ de toluène sous atmosphère d'azote. On ajoute ensuite, par petites fractions, une suspension de 8,2 g (0,027 mole) de (D/L, érythro-thréo) 2-amino ocadécane-
25 1,3 diol dans 250 cm³ de toluène. Après la fin de l'addition, on porte le mélange réactionnel à 80°C pendant environ 3 heures. On laisse ensuite refroidir à température ambiante et on ajoute 200 cm³ d'éthanol (98°C) pour solubiliser le milieu.

Après évaporation des solvants sous pression réduite et
30 séchage sous vide, on obtient 34,5 g d'une poudre de couleur marron.

L'indice "n" a été déterminé par RMN.

Selon le même mode opératoire que ci-dessus en faisant varier la proportion de (DL) 2-amino octadécane-1,3 diol, on a obtenu des

dérivés de polyamino-acides ayant la même structure mais ayant les indices "n" suivants :

Exemple 1(a) : n = 9,8

Exemple 1(b) : n = 7,6

Exemple 2

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle

$R_1 = C_{10}H_{21}-\underset{\substack{| \\ C_8H_{17}}}{CH}-CH_2-$, $X = -NH-$, $R_2 = H$, $R_3 = -CH_3$ et $n = 14$.

Dans un réacteur de 1 litre, équipé d'un réfrigérant, d'un thermomètre, d'une arrivée d'azote, d'une ampoule d'addition et d'un agitateur, on met en suspension 46 g (0,4 mole) de N-carboxyanhydride sarcosine dans 500 cm³ de toluène. On ajoute ensuite, goutte à goutte, 8,1 g (0,027 mole) de 2-octyl dodécylamine. Après la fin de l'addition, on porte le mélange à 80°C pendant environ 2 heures. On laisse ensuite refroidir à température ambiante puis ajoute 50 cm³ d'éthanol (95°C). Après évaporation des solvants sous pression réduite et séchage sous vide, on obtient 36,7 g d'une poudre de couleur marron.

L'indice "n" a été déterminé par RMN.

Selon le même mode opératoire que ci-dessus, mais en faisant varier la proportion de 2-octyl dodécylamine, on a obtenu des dérivés de polyamino-acides ayant la même structure mais ayant les indices "n" suivants :

Exemple 2(a) : n = 9,6

Exemple 2(b) : n = 7,4

Exemple 3

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle

$R_1 = C_{16}H_{33}$, $X = -NN-$, $R_2 = H$, $R_3 = -CH_3$ et $n = 7,2$.

Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 2 mais en faisant réagir 12 g (0,05 mole) d'hexadécylamine avec la N-carboxyanhydride sarcosine.

Après évaporation des solvants et séchage sous vide, on obtient 40g d'une poudre.

En faisant varier la proportion d'hexadécylamine, on a obtenu les dérivés de polyamino-acides ayant la même structure mais ayant la même structure mais ayant les indices "n" suivants :

Exemple 3(a) : $n = 9,2$

5 Exemple 3(b) : $n = 12,5$

Exemple 4

Préparation d'un dérivé de polyamino-acide de formule (I) dans laquelle $R_1 = C_8H_{17}-CH=CH-C_8H_{16}-$, $X = -NH-$, $R_2 = H$, $R_3 = -CH_3$ et $n = 7,4$.

10

Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 2 mais en faisant réagir 13 g (0,05 mole) d'oléylamine avec la N-carboxyanhydride sarcosine.

Après évaporation des solvants et séchage sous vide, on obtient 42g d'une poudre.

En faisant varier la proportion d'oléylamine, on a obtenu les dérivés de polyamino-acides ayant la même structure mais ayant la même structure mais ayant les indices "n" suivants :

Exemple 4(a) : $n = 10,5$

20 Exemple 4(b) : $n = 13,2$

Exemple 5

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle

$R_1 = \text{HOOC}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-(\text{CH}_2)_4-$, $X = -NH-$, $R_2 = H$, $R_3 = -CH_3$ et $n = 12,1$.

25 Dans un erlenmeyer de 500 mL sous agitation, on introduit 10 g (0,08 mole) de N-carboxyanhydride sarcosine puis ajoute 100 cm³ d'eau distillée (pH 6,7) et en une seule fois 1 g (0,006 mole) de lysine.

Un dégagement important de CO₂ se produit et l'on poursuit l'agitation du mélange pendant environ 30 minutes à température ambiante. Après évaporation de l'eau sous pression réduite et séchage sous vide, on obtient 6,7 g d'une poudre de couleur brune.

30

L'indice "n" a été déterminé par RMN.

Selon le même mode opératoire que ci-dessus, mais en faisant varier la proportion de lysine, on a obtenu des dérivés de

polyamino-acides ayant la même structure mais ayant les indices "n" théoriques suivants :

Exemple 5(a) : n = 50

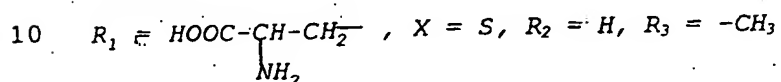
Exemple 5(b) : n = 25

5 Exemple 5(c) : n = 6

Exemple 5(d) : n = 3

Exemple 6

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle



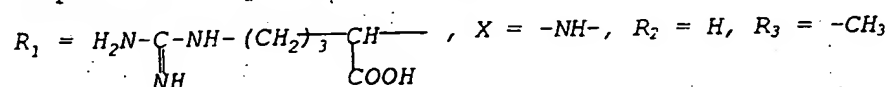
et n = 13 (indice théorique).

Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5 mais en remplaçant la lysine par la quantité molaire correspondante de cystéine.

15

Exemple 7

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle

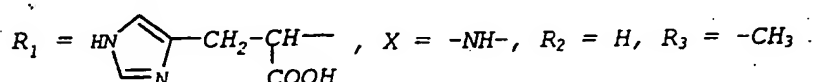


et n = 12 (indice théorique).

20 Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5 mais en remplaçant la lysine par la quantité molaire correspondante d'arginine.

Exemple 8

25 Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle



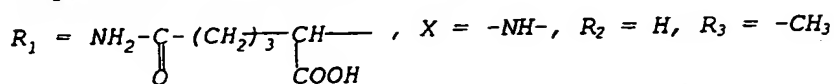
et n = 12 (indice théorique).

Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5 mais en remplaçant la lysine par la

30 quantité molaire correspondante d'histidine.

Exemple 9

Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle

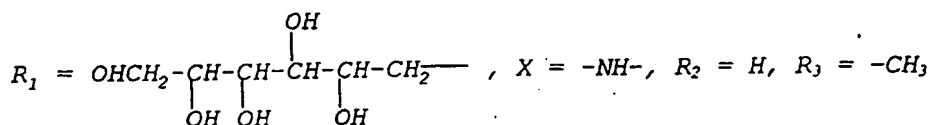


et $n = 13$ (indice théorique).

- 5 Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5 mais en remplaçant la lysine par la quantité molaire correspondante de glutamine.

Exemple 10

- 10 Préparation du polyamino-acide de formule (I) dans laquelle



et $n = 12$ (indice théorique).

- 15 Ce polyamino-acide est obtenu selon le même mode opératoire que celui décrit à l'exemple 5 mais en remplaçant la lysine par la quantité molaire correspondante de glucamine.

EXEMPLES DE COMPOSITION COSMETIQUE

- 20 On a préparé les formulations suivantes pour le soin et le traitement des cheveux :

Exemple 11 : Shampoing

- 25 - Lauryl éther sulfate de sodium (28 % M.A.) 75 g
 - Monoisopropanolamide d'acide de coprah vendu
 par la Société Albright et Wilson sous la
 dénomination "Empilan CIS®" 1 g
 - Polyamino-acide de l'exemple 5 1 g
 - Eau q.s.p. 100 g

Le shampoing ainsi formulé est d'aspect limpide.

Exemple 12 : Soins après-shampooing à rincer

- Méthosulfate de 1-méthyl 2-sulf 3-sulfamido
éthylimidazolium/propène glycol (75/25)
vendu par la Société Witco sous la
5 dénomination "REWOQUAT W75PG®" 2 g M.A.
- Polyamino-acide de l'exemple 5 0,5 g
- Mélange d'alcool cétylique et cétyl
stéarylique oxyéthyléné 3 g
- Conservateur, parfum q.s.
- 10 - pH spontané de 5,2
- Eau q.s.p. 100 g

Exemple 13 : Shampooing

- Lauryl éther sulfate de sodium (28 % M.A.) 60 g
- Cocoyl bétaine 9 g
- 15 - Polyamino-acide de l'exemple 1 0,5 g
- Conservateur, parfum q.s.
- HCl q.s. pH 6
- Eau q.s.p. 100 g

Le shampooing ainsi formulé est opalescent.

20 Exemple 14 : Lotion démêlante à rincer

- Chlorure de bécényltriméthylammonium à 80 %
dans un mélange eau/isopropanol (15/85)
vendu par la Société Toho sous la
dénomination "CATINAL DC 500" 0,5 g M.A.
- 25 - Polyamino-acide de l'exemple 4 0,1 g
- Conservateur, parfum q.s.
- NaOH q.s. pH 5,5
- Eau q.s.p. 100 g

On a réalisé les exemples suivants de traitement renforçateur sur tête ("in situ").

Exemple 15 : *Procédé de traitement des cheveux à partir d'un conditionnement en deux parties*

- 5 On applique tout d'abord sur des cheveux préalablement mouillés, un premier conditionnement contenant une solution de N-carboxyanhydride sarcosine diluée à 10 % soit dans du SOKETAL® (D,L- α,β isopropylidène glycérol), soit dans du diméthyl éther isosorbide. La solution ainsi appliquée doit imprégner la totalité de la chevelure.
- 10 Puis on applique ensuite un deuxième conditionnement contenant une solution de L-lysine diluée à 4 % dans de l'eau. On laisse agir pendant 15 minutes puis les cheveux sont rincés à l'eau tiède, soumis à un shampoing et, enfin, séchés.

15 Exemple 16 : *Procédé de traitement des cheveux à partir d'un conditionnement solide en deux parties*

- De la N-carboxyanhydride sarcosine conditionnée sous forme solide est tout d'abord appliquée sur une chevelure préalablement mouillée qui est ensuite massée pendant environ 5 minutes. Puis une solution de L-lysine diluée à 4 % dans l'eau, conditionnée
- 20 séparément, est ajoutée ensuite sur la chevelure.

On laisse alors agir pendant environ 15 minutes, puis les cheveux sont rincés à l'eau tiède, lavés à l'aide d'un shampoing et séchés.

- 25 Les cheveux traités selon l'exemple 15 ou 16 présentent une visible amélioration de tenue et de volume.

ESSAIS COMPARATIFS

30 Etude des propriétés de renforcement des fibres kératiniques

Les propriétés de renforcement des cheveux naturels et décolorés ont été évaluées après traitement selon le procédé "in situ".

Des mèches de 0,6 g et de 15 cm d'une part de cheveux naturels châtain foncé et, d'autre part, de cheveux décolorés ont tout d'abord été immergées dans un tampon phosphate à 37°C, puis rincées à l'eau, puis soumises à un shampooing, et à nouveau rincées.

- 5 Une partie des mèches obtenues sert de témoin et les autres ont ensuite été traitées à l'aide d'une solution réalisée au moment de l'emploi en mélangeant 1g de N-carboxyanhydride-sarcosine (NCA-sarcosine) et 0,1 g de lysine dans un tampon phosphate à 37°C. Après une période d'environ 30 minutes au cours de laquelle se déroule la
- 10 réaction de polycondensation, les mèches ont ensuite été rincées à l'eau, puis soumises à un shampooing, et à nouveau rincées.

- Le renforcement des mèches ainsi traitées a été quantifié à l'aide du test du pendule de souplesse. Ce test du pendule de souplesse consiste à mesurer le nombre d'oscillations d'un pendule
- 15 ayant un poids de lest de 47 g qui vient courber un échantillon de 39 cheveux de 10 mm de longueur. Les caractéristiques de renforcement des cheveux sont inversement proportionnelles au nombre d'oscillations du pendule. En effet, toute augmentation du renforcement des cheveux se traduit par une diminution du nombre d'oscillations du
- 20 pendule.

Les mesures du nombre d'oscillations sur trois échantillons de mèches de cheveux naturels et décolorés, à une température de 25°C, et à une humidité relative de 45 %, sont données dans le Tableau 1 ci-dessous :

25

Tableau 1

| Nombre d'oscillations | Cheveux naturels | Erreur-type | Cheveux décolorés | Erreur-type |
|--------------------------------|------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Témoin tampon phosphate | 159 | 2 | 130 | 2 |
| NCA-sarcosine/lysine (essai 1) | 148 | 2 | 125 | 1 |
| NCA-sarcosine/lysine (essai 2) | 149 | 2 | 130 | 1 |
| NCA-sarcosine/lysine (essai 3) | 150 | 1 | 125 | 1 |
| Variation en % | -6 | p=0,0001 | -3 | p=0,04 |

La différence observée du nombre d'oscillations entre les cheveux naturels et les cheveux décolorés, avant tout traitement, s'explique essentiellement par le fait que la décoloration provoque une augmentation importante de la rigidité des cheveux.

- 5 Les résultats du Tableau 1 ci-dessus montrent une diminution reproductible du nombre d'oscillations du pendule, de moins de 6% pour les cheveux naturels, et de moins de 3% pour les cheveux décolorés.

- 10 Le traitement "in situ" confère donc, après la réaction de polycondensation, une augmentation significative des propriétés intrinsèques de rigidité des cheveux naturels et décolorés. Ces caractéristiques sont conservées et toujours visibles même après avoir soumis les mèches à un shampooing puis à un rinçage.

15 Quantification du dépôt de polylysine-sarcosine sur les fibres
kératiniques

- On a déterminé le dépôt de polylysine-sarcosine par dosage de la quantité de sarcosine résiduelle à la surface de mèches de cheveux naturels ou décolorés après traitement "direct" et après traitement "in situ".

- 20 La quantification du dépôt de sarcosine a été réalisée après rinçage des mèches traitées, et après rinçage et shampooing des mèches traitées.

- 25 Les mèches de cheveux après ces opérations ont été soumises à une hydrolyse acide, et la quantité de sarcosine résiduelle a été mesurée à l'aide de l'autoanalyseur d'acides aminés HITACHI L8500A.

- Les quantités de sarcosine retrouvées à la surface des échantillons de cheveux naturels et colorés sont données dans le Tableau 2 ci-dessous. Ces quantités sont exprimées en grammes de sarcosine présents sur le cheveu par 100 grammes de cheveu.

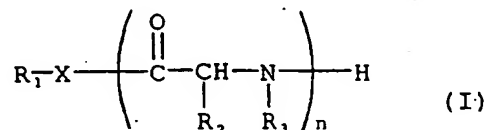
Tableau 2

| | TRAITEMENTS | | | | |
|----------------------|-------------------------|------------------------|------------------|---------------------|--|
| | Traitement "in situ" | Traitement "direct" | Après rinçage | Après shampooing | en g de sarcosine pour 100 g de cheveux |
| <i>Témoin</i> | | | + | | 0 |
| CHEVEUX NATURELS | + | | + | + | 0,26 |
| | + | | + | | 0,32 |
| | | + | + | + | 0,16 |
| | | + | + | | 0,25 |
| <i>Témoin</i> | | | + | | 0 |
| CHEVEUX DECOLORES | + | | + | + | 0,38 |
| | + | | + | | 0,67 |
| | | + | + | + | 0,36 |
| | | + | + | | 0,55 |

D'après le Tableau 2 ci-dessus, on peut constater qu'il y a un dépôt notable de sarcosine après traitement et rinçage. Ce dépôt de sarcosine demeure par ailleurs en une proportion satisfaisante après un shampooing ultérieur.

REVENDECATIONS

1. Utilisation dans une composition cosmétique, destinée au renforcement et au soin des fibres kératiniques, d'au moins un dérivé de polyamino-acide de formule générale (I) suivante :



dans laquelle :

X est -O-, -S- ou -NR₃

R₁ représente :

- 10 (i) un atome d'hydrogène,
 (ii) un radical alkyle, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, en C₁-C₄₀, éventuellement substitué par au moins un hydroxy

ou un radical $-\text{N} \begin{array}{l} \nearrow r' \\ \searrow r'' \end{array}$, et/ou éventuellement interrompu par au moins

- un hétéroatome choisi parmi N, O ou Si, r' et r'', identiques ou différents, étant un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆,

(iii) $-\text{CH}-\text{COOH}$, s étant 0 à 4
 $(\text{CH}_2)_s-\text{R}_4$

(iv) $-(\text{CH}_2)_m-\text{CH}-\text{COOH}$, m étant 3 à 5,
 NH_2

R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₈, -CH₂C₆H₅, -CH₂C₆H₅POH, -CH₂OH, -CHOH-CH₃ ou $-(\text{CH}_2)_t-\text{NH}_2$, t étant 3 à 5,

20 R₃ représente un atome d'hydrogène ou un radical alkyle en C₁-C₆,

R₄ représente un atome d'hydrogène, NH₂, OH, SH, -CHOHCH₃,

-CONH₂, $-\text{NH}-\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{NH} \\ \searrow \text{NH}_2 \end{array}$, $\text{HN} \begin{array}{c} \diagup \\ \diagdown \end{array} \text{N}$, -C₆H₅ ou -C₆H₅POH, et

- n est un nombre moyen supérieur à 1 tel que le poids moléculaire du dérivé de polyamino-acide soit compris entre 200 et 200.000, l'unité répétitive étant soit identique pour un même dérivé, soit différente, R₂ et/ou R₃ prenant alors au moins l'une des autres significations données pour ces radicaux, ou d'un sel dudit dérivé de polyamino-acide.

2. Utilisation selon la revendication 1, caractérisée par le fait que le radical R_1 est différent d'un atome d'hydrogène.

3. Utilisation selon les revendications 1 et 2, caractérisée par le fait que la composition contient le dérivé de polyamino-
5 acide en une proportion comprise entre 0,001 et 30 % en poids par rapport au poids total de la composition.

4. Utilisation selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisée par le fait que la composition contient le dérivé de polyamino-acide en une proportion comprise entre 0,01 et 15 %
10 en poids par rapport au poids total de la composition.

5. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition cosmétique se présente sous forme d'un shampoing, le véhicule cosmétique étant choisi parmi une solution aqueuse et une solution
15 hydroalcoolique.

6. Utilisation selon la revendication 5, caractérisée par le fait que la composition sous forme d'un shampoing comprend en outre un tensioactif présent en une proportion comprise entre 0,01 et 50 % en poids par rapport au poids total de la composition.

20 7. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition cosmétique se présente sous forme d'une mousse, le véhicule cosmétique étant choisi parmi une phase grasse et un mélange hydroalcoolique.

8. Utilisation selon la revendication 7, caractérisée par le fait que la composition sous forme d'une mousse comprend en outre
25 au moins un agent moussant et au moins un agent propulseur.

9. Utilisation selon la revendication 8, caractérisée par le fait que l'agent moussant est présent en une proportion comprise entre 0,05 et 20 % en poids par rapport au poids total de la
30 composition.

10. Utilisation selon la revendication 9, caractérisée par le fait que l'agent propulseur est présent en une proportion comprise entre 1 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition.

35 11. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition cosmétique se présente sous forme d'une émulsion eau-dans-l'huile dont la phase grasse est présente

en une proportion comprise entre 30 et 50% en poids par rapport au poids total de la composition.

12. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition cosmétique se présente sous forme
5 d'une émulsion huile-dans-l'eau dont la phase grasse est présente en une proportion comprise entre 5 à 25% en poids par rapport au poids total de la composition.

13. Utilisation selon les revendications 11 et 12, caractérisée par le fait que la composition sous forme d'une
10 émulsion contient en outre un agent émulsionnant présent en une proportion comprise entre 1 et 10% en poids par rapport au poids total de la composition.

14. Utilisation selon la revendication 12, caractérisée par le fait que l'émulsion huile-dans-l'eau se présente sous forme
15 d'une microémulsion ou gel, ladite phase grasse comprenant au moins une huile minérale de faible viscosité.

15. Utilisation selon la revendication 14, caractérisée par le fait que l'huile minérale est présente en une proportion comprise entre 15 et 20% en poids par rapport au poids total de la
20 composition de gel.

16. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition cosmétique se présente sous forme d'une lotion, le véhicule cosmétique étant une solution aqueuse ou hydroalcoolique.

25 17. Utilisation selon les revendications 1 à 4, caractérisée par le fait que la composition cosmétique se présente sous forme d'une laque, le véhicule cosmétique étant un alcool ou un mélange hydroalcoolique.

18. Utilisation selon la revendication 17, caractérisée par
30 le fait que la composition de laque comprend en outre une résine filmogène, au moins un agent plastifiant et au moins un agent propulseur.

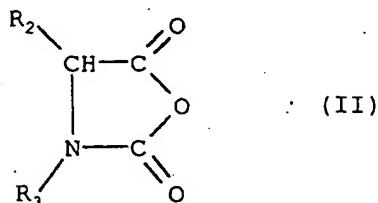
19. Utilisation selon la revendication 18, caractérisée par le fait que la résine filmogène est présente en une proportion
35 comprise entre 3 et 6% en poids par rapport au poids total de la composition.

20. Utilisation selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisée par le fait que la composition cosmétique contient en outre au moins un ingrédient conventionnel choisi parmi les agents adoucissants, les parfums, les extraits végétaux et animaux, les céramides, les silicones, les filtres solaires, les colorants, les agents antimicrobiens, les vitamines, les conservateurs, les agents séquestrants, les agents régulateurs de pH et d'autres substances actives traitantes des fibres kératiniques.

21. Procédé de traitement des fibres kératiniques caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer sur lesdites fibres kératiniques une composition telle que définie à l'une quelconque des revendications 1 à 20 et à éventuellement rincer lesdites fibres kératiniques.

22. Procédé de traitement des fibres kératiniques caractérisé par le fait qu'il consiste à appliquer, simultanément ou séparément, sur lesdites fibres kératiniques éventuellement humidifiées, des précurseurs d'un polyamino-acide (a) et (b) suivants :

(a) un N-carboxyanhydride de formule (II) suivante :



dans laquelle R_2 et R_3 sont tels que définis à la revendication 1, et

(b) un composé nucléophile de formule (III) suivante :



dans laquelle R_1 est tel que défini aux revendications 1 et 2, l'un au moins desdits précurseurs étant présent dans un milieu cosmétiquement acceptable, à frictionner lesdites fibres pendant un temps d'environ 2 à 30 minutes, et à éventuellement rincer.

23. Procédé de traitement des fibres kératiniques selon les revendications 21 et 22, caractérisé par le fait qu'après l'étape de rinçage, les fibres kératiniques sont soumises à un shampoing.

24. Conditionnement en deux parties pour la mise en œuvre du procédé selon les revendications 22 et 23, caractérisé par le fait que la première partie contient sous forme solide ou diluée dans un véhicule cosmétiquement acceptable au moins un N-carboxyanhydride de formule (II) telle que définie à la revendication 22 et que la deuxième partie contient sous forme solide ou diluée dans un véhicule cosmétiquement acceptable au moins un composé nucléophile de formule (III) telle que définie à la revendication 22.

10 25. Conditionnement en deux parties selon la revendication 24, caractérisé par le fait que le véhicule cosmétiquement acceptable du N-carboxyanhydride de formule (II) est un solvant organique, de l'eau ou un mélange de ceux-ci.

15 26. Conditionnement en deux parties selon la revendication 24, caractérisé par le fait que le véhicule cosmétiquement acceptable du composé nucléophile de formule (III) est de l'eau.

20 27. Conditionnement en deux parties selon l'une quelconque des revendications 24 à 26, caractérisé par le fait qu'au moins une des deux parties contient au moins un ingrédient cosmétique conventionnel tel que défini selon la revendication 20.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00256

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 A61K7/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| X | DE 26 53 560 A (REDKEN) 8 June 1977 see claims 1,8 | 1 |
| X | DATABASE WPI Week 8916 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-117235 XP002092501 "Cosmetic material compsn. - comprises compounded fibroin peptide ester" & JP 01 061412 A (SEIWA KASEI) , 8 March 1989 see abstract | 1 |
| A | FR 2 533 209 A (CNRS) 23 March 1984 cited in the application see page 9; claim 1; table I | 1 |
| -/-- | | |

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier document but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- "Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

9 June 1999

Date of mailing of the international search report

17/06/1999

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl.
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Voyiazoglou, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/FR 99/00256

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|--|-----------------------|
| A | FR 2 533 222 A (CNRS) 23 March 1984 see page 12; claims 1,7 --- | 1 |
| A | T. SHIMIZU ET AL: "Self-assembling properties of synthetic peptidic lipids" BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA, vol. 1147, 1993, pages 50-58, XP002092500 see page 54, right-hand column; table I --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Week 9235 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-288870 XP002092502 "Moisture retaining agent for cosmetic material - comprises poly-aminoacid comprising acidic and neutral aminoacid(s) and alkali metal and mono-, di- or triethanolamine salts of carboxylic acids in side chains" & JP 04 198114 A (AJINOMOTO), 17 July 1992 cited in the application see abstract --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Week 9749 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-532840 XP002092503 "Composite particles used for cosmetics and medicines, etc." & JP 09 255778 A (NIPON GOSEI GOMU) , 30 September 1997 see abstract --- | 1 |
| A | DATABASE WPI Week 9516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-118690 XP002092504 "New N-carboxy-aminoacid anhydride - used in mfr. of high mol. wt. polypeptide(s)" & JP 07 041467 A (AJINOMOTO) , 2 October 1995 cited in the application see abstract --- | 22 |

-/--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/FR 99/00256

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category * | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|------------|---|-----------------------|
| A | <p>DATABASE WPI Week 9016 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-119695 XP002092505 "Cationic amphoteric substances contg. oligopeptide sites - have affinity for both aq. solvent and organic solvent, used as emulsifiers, stabilizer, dispersant, etc." & JP 02 069498 A (AGENCY OF IND. SCI & TECHNOLOGY), 8 March 1990 see abstract</p> | 1 |
| P, X | <p>-----</p> <p>DATABASE WPI Week 9847 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 98-551188 XP002092506 "Composition comprising oligopeptide alkylamide derivative - has excellent stability" & JP 10 245396 A (POLA CHEM) , 14 September 1998 see abstract</p> | 1 |
| P, X | <p>-----</p> <p>DATABASE WPI Week 9902 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 99-018385 XP002092507 "Cystein containing peptide(s) for treating hair - prepared by introducing cysteine in hydrolysed naturally derived protein by amide binding of amino group in hydrolysate and carboxy group of cysteine" & JP 10 287697 A (SEIWA KASEI) , 27 October 1998 see abstract</p> <p>-----</p> | 22 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inte: nral Application No

PCT/FR 99/00256

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|---|---------------------|----------------------------|---------------------|
| DE 2653560 A | 08-06-1977 | AU 508018 B | 06-03-1980 |
| | | AU 2005076 A | 01-06-1978 |
| | | CA 1095419 A | 10-02-1981 |
| | | GB 1568990 A | 11-06-1980 |
| | | JP 1422383 C | 29-01-1988 |
| | | JP 52076441 A | 27-06-1977 |
| | | JP 62022964 B | 20-05-1987 |
| | | US 4186188 A | 29-01-1980 |
| | | ZA 7607041 A | 26-10-1977 |
| FR 2533209 A | 23-03-1984 | EP 0105777 A | 18-04-1984 |
| | | JP 59078149 A | 04-05-1984 |
| | | US 4600526 A | 15-07-1986 |
| FR 2533222 A | 23-03-1984 | NONE | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 99/00256

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE
CIB 6 A61K7/06

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)
CIB 6 A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

| Catégorie * | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
|-------------|---|-------------------------------|
| X | DE 26 53 560 A (REDKEN) 8 juin 1977 voir revendications 1,8 | 1 |
| X | DATABASE WPI Week 8916 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 89-117235 XP002092501 "Cosmetic material compsn. - comprises compounded fibroin peptide ester" & JP 01 061412 A (SEIWA KASEI) , 8 mars 1989 voir abrégé | 1 |
| A | FR 2 533 209 A (CNRS) 23 mars 1984 cité dans la demande voir page 9; revendication 1; tableau I | 1 |

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- "A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- "E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- "L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- "O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- "P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- "T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- "X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- "Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- "Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

9 juin 1999

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

17/06/1999

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Voyiazoglou, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Der e Internationale No
PCT/FR 99/00256

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | FR 2 533 222 A (CNRS) 23 mars 1984 voir page 12; revendications 1,7 | 1 |
| A | --- T. SHIMIZU ET AL.: "Self-assembling properties of synthetic peptidic lipids" BIOCHIMICA ET BIOPHYSICA ACTA, vol. 1147, 1993, pages 50-58, XP002092500 voir page 54, colonne de droite; tableau I | 1 |
| A | --- DATABASE WPI Week 9235 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-288870 XP002092502 "Moisture retaining agent for cosmetic material - comprises poly-aminoacid comprising acidic and neutral aminoacid(s) and alkali metal and mono-, di- or triethanolamine salts of carboxylic acids in side chains" & JP 04 198114 A (AJINOMOTO) , 17 juillet 1992 cité dans la demande voir abrégé | 1 |
| A | --- DATABASE WPI Week 9749 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 97-532840 XP002092503 "Composite particles used for cosmetics and medicines, etc." & JP 09 255778 A (NIPON GOSEI GOMU) , 30 septembre 1997 voir abrégé | 1 |
| A | --- DATABASE WPI Week 9516 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 95-118690 XP002092504 "New N-carboxy-aminoacid anhydride - used in mfr. of high mol. wt. polypeptide(s)" & JP 07 041467 A (AJINOMOTO) , 2 octobre 1995 cité dans la demande voir abrégé | 22 |
| | --- -/-- | |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Donn. Internationale No
PCT/FR 99/00256

| C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS | | |
|---|--|-------------------------------|
| Catégorie | Identification des documents cités, avec le cas échéant, l'indication des passages pertinents | no. des revendications visées |
| A | <p>DATABASE WPI Week 9016 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 90-119695 XP002092505 "Cationic amphoteric substances contg. oligopeptide sites - have affinity for both aq. solvent and organic solvent, used as emulsifiers, stabilizer, dispersant, etc." & JP 02 069498 A (AGENCY OF IND. SCI & TECHNOLOGY), 8 mars 1990 voir abrégé</p> | 1 |
| P, X | <p>DATABASE WPI Week 9847 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 98-551188 XP002092506 "Composition comprising oligopeptide alkylamide derivative - has excellent stability" & JP 10 245396 A (POLA CHEM) , 14 septembre 1998 voir abrégé</p> | 1 |
| P, X | <p>DATABASE WPI Week 9902 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 99-018385 XP002092507 "Cystein containing peptide(s) for treating hair - prepared by introducing cysteine in hydrolysed naturally derived protein by amide binding of amino group in hydrolysate and carboxy group of cysteine" & JP 10 287697 A (SEIWA KASEI) , 27 octobre 1998 voir abrégé</p> | 22 |

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem internationale No

PCT/FR 99/00256

| Document brevet cité au rapport de recherche | Date de publication | Membre(s) de la famille de brevet(s) | Date de publication |
|---|------------------------|---|------------------------|
| DE 2653560 A | 08-06-1977 | AU 508018 B | 06-03-1980 |
| | | AU 2005076 A | 01-06-1978 |
| | | CA 1095419 A | 10-02-1981 |
| | | GB 1568990 A | 11-06-1980 |
| | | JP 1422383 C | 29-01-1988 |
| | | JP 52076441 A | 27-06-1977 |
| | | JP 62022964 B | 20-05-1987 |
| | | US 4186188 A | 29-01-1980 |
| | | ZA 7607041 A | 26-10-1977 |
| FR 2533209 A | 23-03-1984 | EP 0105777 A | 18-04-1984 |
| | | JP 59078149 A | 04-05-1984 |
| | | US 4600526 A | 15-07-1986 |
| FR 2533222 A | 23-03-1984 | AUCUN | |